

1 bis 2 Mal. Da die erhaltene Lösung sehr viel überschüssiges Eisenchlorür enthält, so verbraucht man beim Zurücktitriren auch viel Permanganatlösung.

Berechnung. Man rechnet zunächst aus, wie viel Cubikcentimeter Permanganatlösung die abgewogene Menge Eisendraht zur Oxydation verbrauchen würde. Von diesem Werth subtrahirt man die Anzahl Cubikcentimeter Permanganatlösung, welche zum Zurücktitriren des nach beendigtem Versuche noch vorhandenen Gesamt-Eisenchlorürs nöthig sind. Aus der so erhaltenen Differenz an Permanganatlösung lässt sich die Eisenmenge E berechnen, welche von der Salpetersäure der angewandten Substanz oxydirt worden ist und aus dieser Eisenmenge kann, wie folgt, auf die vorhandene Salpetersäure geschlossen werden.

Nach den obigen Gleichungen werden 3 Atome = 168 Eisen von 1 Mol. $NO_3H = 63$ bezw. $NO_3 = 62$ oxydirt; nach den Proportionen

$$168 : 63 = \text{Eisenmenge } E : x, \text{ bez.}$$

$$168 : 62 = \quad \quad \quad \text{''} \quad \quad \quad \text{''} : x$$

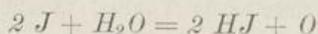
findet man dann die Salpetersäure (NO_3H bez. NO_3), welche in der abgewogenen Menge Substanz enthalten ist. Bei sorgfältigem Arbeiten giebt diese Methode von PELOUZE recht befriedigende Resultate.

III.

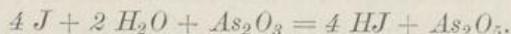
Die maassanalytischen Bestimmungen mit $\frac{1}{10}$ -Jod-, $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat- und $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

Jodometrie.

Jod wirkt bei Gegenwart von Wasser auf viele oxydable Substanzen oxydirend ein, indem nach der folgenden Gleichung

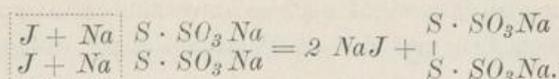


Wasser zerlegt und der nascirende Sauerstoff auf diese übertragen wird. In diesem Sinne wirkt Jod auf Arsenik, Antimonoxyd, schweflige Säure und ihre Salze etc. oxydirend ein, z. B.



Nimmt man hierbei eine Jodlösung von bekanntem Gehalt, so können die erwähnten Stoffe durch Titration bestimmt werden.

Jod tritt ferner mit Natriumthiosulfat nach der folgenden Gleichung leicht in Reaction.



Da nun Jod aus Jodkalium durch viele Substanzen, wie durch Chlor, Brom, Ferrisalze etc. freigemacht wird, so lassen sich auch diese Stoffe indirect durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit einer Natriumthiosulfat- oder Arsenigsäurelösung von bekanntem Gehalt bestimmen. Hierauf beruhen die jodometrischen Bestimmungen von Chlor, Bromwasser, Chlorkalk, Mangansuperoxyd im Braunstein, von chromsauren Salzen und Eisenoxysalzen. Als Indicator dient bei diesen Titrationen Stärkelösung, welche durch eine Spur freies Jod intensiv blau gefärbt wird; da das Färbevermögen des Jods ein sehr grosses ist, so ist der Zusatz der Stärkelösung nicht immer nöthig. 1 Liter Wasser wird z. B. durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung noch deutlich gelb gefärbt.

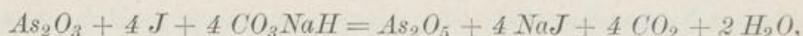
Die Herstellung von $\frac{1}{10}$ -Jod-, $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat- und $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

a) $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, entspricht 1 Atom Jod 1 Mol. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$). Da das Natriumthiosulfat in Folge seines grossen Krystallisationsvermögens leicht in chemisch reinem Zustande erhältlich ist, so benützt man für gewöhnlich dieses Salz, um die $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung einzustellen. Das Aequivalentgewicht des Natriumthiosulfats ist gleich dem Molekulargewicht = 248. Zur Herstellung von 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung zerreibt man das krystallisirte Salz zu einem groben Pulver, presst dieses zur Entfernung von etwa anhaftendem Mutterlaugenwasser zwischen einer Schicht Filtrirpapier gut aus und wägt von demselben auf einer empfindlichen Apothekerwaage 24,8 g ab, welche auf 1 Liter gelöst werden. Diese $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung wird in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche aufbewahrt.

b) $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Andererseits löst man 12,7 g durch Sublimation gereinigtes Jod in einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser auf und verdünnt dann auf etwa 950 ccm. Zu 20 ccm der $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung, die man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, lässt man bis zur bleibenden Blaufärbung von der Jod-

lösung aus einer Glashahnbürette zufließen. Diesen Versuch wiederholt man so oft, bis genau übereinstimmende Resultate erhalten werden. Die Jodlösung ist dann event. noch so zu verdünnen, dass sich gleiche Volumina derselben und der $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung vollkommen entsprechen.

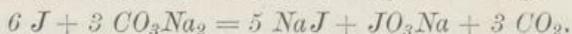
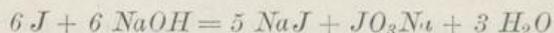
c) $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung. Jod oxydirt, auch noch in starker Verdünnung und bei Gegenwart von viel überschüssigem Natriumbicarbonat, arsenige Säure zu Arsensäure



welche natürlich an Natrium gebunden wird.

1 Atom Jod entspricht somit $\frac{As_2O_3}{4}$; 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung muss demnach $\frac{As_2O_3}{40} g = 4,95 g As_2O_3$ enthalten. Zur Herstellung von 1 Liter dieser Lösung wägt man zunächst mit einer Handwaage 4,95 g Arsenik ab und controlirt diese Gewichtsmenge genau auf einer analytischen Waage. Man verwendet den reinsten, womöglich frisch sublimirten weissen Arsenik. Die abgewogene Substanz löst man in heisser Natronlauge auf, übersättigt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (Lackmuspapier muss deutlich geröthet werden) und versetzt hierauf mit Natriumbicarbonat, bis bei weiterem Zusatze kein Aufbrausen mehr erfolgt. Diese Lösung verdünnt man bei 17° auf 1 Liter und bewahrt sie in einer Glasstöpfelflasche auf.

Hat man die $\frac{1}{10}$ Arsenigsäurelösung mit grösster Genauigkeit hergestellt und reinen Arsenik genommen, so kann sie zur Einstellung der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verwendet werden. — Bei der Titration mit Arsenigsäurelösung hat man stets viel Natriumbicarbonat hinzuzufügen, so dass ein erheblicher Theil ungelöst bleibt, denn sowohl der Jodwasserstoff als auch die Arsensäure, welche ja bei der Titration entstehen, haben zu ihrer Neutralisation Natriumbicarbonat nöthig. In saurer Lösung vollzieht sich nämlich die Reaction sehr träge. Natronlauge oder Natriumcarbonat können aber zur Sättigung der entstandenen Säuren nicht verwendet werden, weil sie selbst unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natrium Jod binden; man würde also in diesem Falle zu viel Jod verbrauchen:



Es bleibt somit als Neutralisationsmittel für die Säuren nur das Natriumbicarbonat übrig, welches mit Jod in der Kälte nicht reagiert.

Die Herstellung der Stärkelösung. 1 g Stärke wird zunächst mit wenig kaltem Wasser angerieben, dann wird allmählich mehr Wasser bis zu 100 ccm zugefügt; diese Mischung wird kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, dann abfiltrirt. — Am bequemsten erhält man eine Stärkelösung durch Auflösen von käuflicher „löslicher Stärke“ in der 100fachen Menge kochenden Wassers. — Die Stärkelösung soll völlig klar sein, denn nur eine solche giebt mit Jod eine schöne Blaufärbung; beim Erhitzen wird die blaue Jodstärke entfärbt, daher müssen alle jodometrischen Bestimmungen in der Kälte ausgeführt werden.

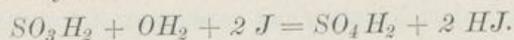
Da Stärkelösung wenig haltbar ist, so stellt man sich bei öfterem Gebrauch derselben zweckmässig eine Jodzinkstärkelösung her, indem man 4 g Stärke, 20 g Chlorzink und 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis das Stärkemehl fast völlig gelöst und die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, setzt 2 g reines Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt ab. Die Filtration geht meist langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Die mit 50 Raumtheilen Wasser verdünnte Jodzinkstärkelösung darf sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist bei vielen jodometrischen Bestimmungen ein Zusatz von Stärke- oder Jodzinkstärkelösung nicht unbedingt erforderlich, da Jod selbst als Indicator dienen kann.

Die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze.

Beispiel: wässrige Lösung von SO_2 ,
 $SO_2 Na_2 + 7 H_2O$.

Schweflige Säure wird in wässriger Lösung durch Jod zu Schwefelsäure oxydirt:



Nur in verdünnteren Lösungen erfolgt die Oxydation vollständig. Man giesst die abgemessene, stark verdünnte Lösung der schwefligen Säure in ein ebenfalls gemessenes aber überschüssiges Volumen der

$\frac{1}{10}$ -Jodlösung¹, fügt Natriumbicarbonat hinzu und titirt den Ueberschuss an Jod mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäure- oder $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurück.

Lösliche schweflige Salze versetzt man in verdünnter Lösung mit Natriumbicarbonat und verfährt dann wie angegeben. Die Titration kann mit oder ohne Stärkelösung ausgeführt werden.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung ist das Aequivalentgewicht der schwefligen Säure $\frac{SO_2}{2} = 32$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht also 0,0032 g SO_2 .

Die Bestimmung der Thioschwefelsäure in Salzen.

Beispiel: $SrS_2O_3 + 5 H_2O^2$.

Man titirt die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Substanz in der oben angegebenen Weise mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

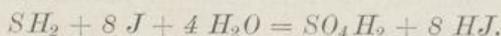
Berechnung. Nach der S. 153 aufgestellten Gleichung ist 1 Atom Jod 1 Mol. Thioschwefelsäure [$S_2O_3 = 112$] äquivalent; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,0112 g S_2O_3 an.

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Beispiel: Schwefelwasserstoffwasser.

Jod wirkt auf Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung wie folgt ein $SH_2 + 2 J = S + 2 HJ$.

In conc. Lösung wird mehr Jod verbraucht, indem der Schwefel z. Th. zu Schwefelsäure oxydirt wird



Gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser muss also vor der Titration mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt werden.

Berechnung. Nach der ersten Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{SH_2}{2} = 17$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,0017 g SH_2 an.

Die Bestimmung von arseniger Säure.

Beispiele: $As_2O_3 + NaCl$; $As_2O_3 + SO_4K_2$.

Die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Substanz in wenig heisser Natronlauge wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert,

¹ Für die $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung nimmt man stets Glashahnbüretten.

² Strontiumthiosulfat ist ein in klaren, durchsichtigen Krystallen erhältlichliches Salz, das vollkommen luftbeständig ist und daher vortheilhaft zum Einstellen der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verwendet werden kann.

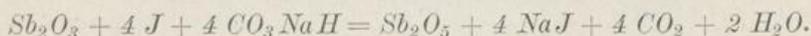
dann mit Wasser verdünnt und mit soviel Natriumbicarbonat versetzt, dass ein Theil ungelöst bleibt. Zu dieser Lösung lässt man $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Endreaction zufließen. Es empfiehlt sich meist den Versuch zu wiederholen. Man arbeitet zweckmässig in der Weise, dass man die Lösung von etwa 1 g Substanz in Natronlauge mit *HCl* ansäuert, auf ein bestimmtes Volum (circa 100 ccm) verdünnt und in eine Bürette bringt. Mit dieser Lösung können dann mehrere Titrationsen mit je 10 oder 20 ccm ausgeführt werden.

Berechnung. Nach der obigen Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{As}{4} = 3,75$ Arsen; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt also 0,00375 g *As* oder 0,00495 g *As₂O₃* an.

Die Bestimmung des Antimons in Brechweinstein.

Beispiel: Brechweinstein + *SO₄K₂*.

Antimontrioxyd wird durch Jod bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Antimonsäure oxydirt:

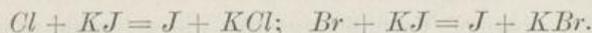


Zur Bestimmung des Antimons, resp. Antimonoxydes, im Brechweinstein löst man 0,3 bis 0,5 g Substanz in Wasser auf, fügt zur Bildung von weinsaurem Antimonoxyd wenig Weinsäurelösung hinzu, dann Natriumbicarbonat in bedeutendem Ueberschuss und titrirt mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung als Indicator oder auch ohne dieselbe.

Berechnung. Nach der Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{Sb_2O_3}{4} = 7,2$ oder $\frac{Sb}{2} = 60$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,006 g *Sb*, resp. 0,0072 g *Sb₂O₃* an.

Die Bestimmung von Chlor und Brom.

Chlor und Brom machen aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod frei, welche durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung bestimmt werden kann:



Beispiele: Chlor- und Bromwasser.

1. Man lässt 20 bis 30 ccm Chlorwasser, bzw. 5 bis 10 ccm Bromwasser, in eine Lösung von überschüssigem Jodkalium einfließen, fügt Stärkelösung zu und titrirt das Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat.

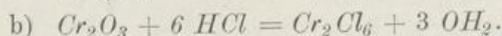
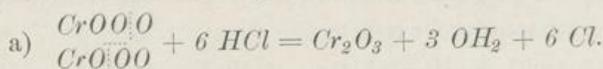
2. Die Bestimmung mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung. Man lässt 10 bis 20 ccm Chlorwasser (resp. 5 bis 10 ccm Bromwasser) in eine abgemessene und überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung fließen und titirt den Ueberschuss an arseniger Säure mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat und Stärkelösung zurück.

Berechnung. Man subtrahirt von der angewandten Arsenigsäurelösung die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und multiplicirt die Differenz mit 0,003545 bei Chlor-, bezw. mit 0,008 bei Brombestimmungen.

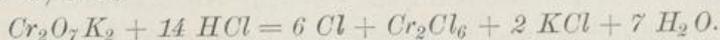
Die Bestimmung von Chrom in der Chromsäure und den chromsauren Salzen.

Beispiele: $Cr_2O_7K_2 + SO_4K_2$
 $Cr_2O_7K_2 + NaCl$.

Chromsäure (CrO_3) macht aus Salzsäure Chlor frei.



Chromsaure und pyrochromsaure Salze verhalten sich gerade so, z. B.



Setzt man bei diesem Versuch Jodkalium hinzu, so macht das Chlor die äquivalente Menge Jod frei, welche mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung bestimmt werden kann.

Ausführung. Man löst 0,5 bis 1 g Substanz in Wasser auf, verdünnt in einem Maasskölbchen auf 100 ccm und bringt diese Lösung in eine Bürette. Für jeden Versuch misst man 20 ccm von derselben ab, fügt eine Lösung von 2 bis 3 g jodsäurefreies Jodkalium zu, dann 3 ccm conc. Salzsäure und lässt einige Minuten bedeckt stehen; hierauf verdünnt man stark mit Wasser, versetzt mit Stärkelösung sowie mit überschüssigem Natriumbicarbonat und titirt mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Bei richtiger Verdünnung stört die schwach grüne Farbe, welche vom gebildeten Chromchlorid Cr_2Cl_6 herrührt, durchaus nicht. Die Resultate fallen meist sehr genau aus. Man wiederholt den Versuch noch 1 bis 2 Mal. Es ist nicht nöthig, das chromsaure Salz im BUNSEN'schen Apparat zu erhitzen und das Chlor

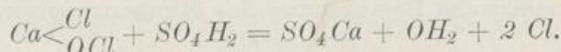
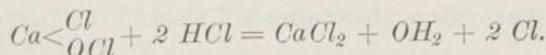
in eine Jodkaliumlösung abzudestilliren, wie dies bei der jodometrischen Bestimmung des Braunsteins erforderlich ist.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entsprechen 6 Atome Chlor, also auch 6 Atome Jod, 2 Atomen Chrom = 104,12; 1 Atom Jod (= 127) entspricht somit $\frac{Cr}{3} = 17,353$ Chrom. — 12,7 g Jod sind somit 1,7353 g Chrom äquivalent; da 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung 12,7 g Jod binden, so sind die ersteren ebenfalls 1,7353 g Chrom gleichwerthig. — Hieraus folgt, dass 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung 0,0017353 g Chrom anzeigt.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors in unterchlorigsauren Salzen.

Beispiel: Chlorkalk.

Unter dem „wirksamen Chlor“ des Chlorkalks versteht man dasjenige Chlor, welches auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure frei wird:

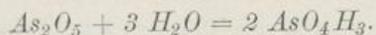
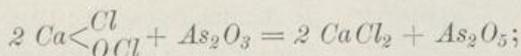


Nach dem „Arzneibuch“ soll ein guter Chlorkalk mindestens 20 Theile „wirksames Chlor“ in 100 Theilen enthalten.

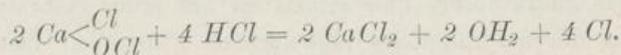
a) Bestimmung mit Jodkalium. Man reibt etwa 0,5 g Chlorkalk mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei an, fügt 2 bis 3 g Jodkalium, dann 20 bis 30 Tropfen Salzsäure hinzu und titirt das frei gewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Die Stärke des Chlorkalks wird in Graden ausgedrückt; in Deutschland und England bezeichnen diese Grade den Procentgehalt an wirksamem Chlor.

b) Bestimmung mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung. Arsenige Säure wird durch Chlorkalk zu Arsensäure oxydirt.



Die gleiche Menge Chlorkalk, welche 1 Mol. $As_2 O_3$ zu Arsensäure oxydiren kann, liefert mit Salzsäure 4 Atome „wirksames Chlor“:



Man verreibt etwa 0,5 g Chlorkalk mit Wasser und versetzt diese trübe Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat und überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung, d. h. man lässt soviel von der letzteren aus einer Bürette zufließen, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebräunt oder gebläut wird. 30 bis 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung werden in den meisten Fällen auf $\frac{1}{2}$ g Chlorkalk ausreichend sein. Man titriert den Ueberschuss der arsenigen Säure mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurück.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entspricht 1 Mol. As_2O_3 4 Atomen Chlor; 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung, welche $\frac{As_2O_3}{40}$ g enthalten, zeigen somit $\frac{Cl}{10} g = 3,545$ g Chlor an. 1 ccm $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -lösung = 0,003545 g Cl.

Man zieht somit die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung von der abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,003545, um die Menge wirksames Chlor zu erfahren, die in dem abgewogenen Chlorkalk enthalten ist.

Die jodometrische Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein.

Beim Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure wird Chlor frei, welches beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt:

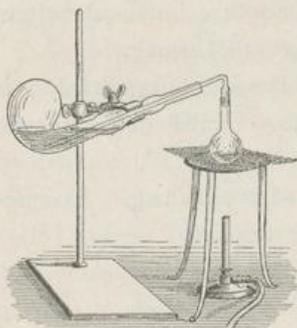
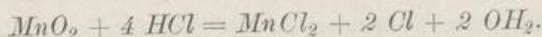


Fig. 11.

Aus der Menge des frei gewordenen Jodes kann somit berechnet werden, wieviel Chlor oder Sauerstoff der Braunstein zu liefern vermag.

Für diesen Versuch bedient man sich des Apparates von BUNSEN (Fig. 11). Die Vorlage füllt man zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Jodkaliumlösung (1 : 10); in das Kölbchen bringt man 2 Stückchen Magnesit, 0,3 bis 0,5 g vorher ausgetrockneten, fein gepulverten Braunstein und etwa 5 ccm conc. Salzsäure; man schliesst das Kölbchen nach dem Zusatz der Säure sofort und erhitzt es auf einer Asbestplatte so lange, bis die ursprüngliche dunkelbraune Flüssigkeit fast farblos

geworden ist und sich der Braunstein bis auf ein wenig Quarzsand gelöst hat. Dann unterbricht man die Destillation, giesst den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, spült gut nach und titrirt das frei gewordene Jod nach Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

Durch die langsame Auflösung des Magnesits in der Salzsäure tritt eine gleichmässige Entwicklung von Kohlensäure ein, welche ein Zurücksteigen des Inhaltes der Vorlage in das Kölbchen verhindert. Ein Sicherheitsventil ist in diesem Falle nicht nöthig.

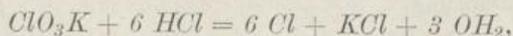
Berechnung. Nach $MnO_2 + SO_4H_2 = O + SO_4Mn + H_2O$ liefert dieselbe Menge Mangansuperoxyd, welche nach der obigen Gleichung 2 Atome Chlor disponibel macht, 1 Atom „wirksamen Sauerstoff“. — 1 Atom Chlor, somit 1 Atom Jod und auch 1 Aequivalent Arsenigsäure entsprechen demnach $\frac{O}{2} = 8$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung zeigt also 0,0008 g „wirksamen Sauerstoff“ an. — Auch beim Manganoxyd Mn_2O_3 und Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 , welche im Braunstein vorkommen können, bleibt das Verhältniss von „wirksamem Sauerstoff“ zum „wirksamen Chlor“, nämlich $\frac{O}{2} : Cl$ erhalten.

In vielen Fällen interessirt es zu erfahren, wieviel Chlor der Braunstein zu liefern vermag; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung zeigt 0,003545 g Cl an; multiplicirt man also die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung mit dieser Zahl, so erfährt man die Menge Chlor, welche vom abgewogenen Braunstein geliefert wird.

Die Bestimmung der Chlorsäure in chlorsauren Salzen.

Beispiel: $ClO_3K + KCl$.

Salzsäure entwickelt mit chlorsauren Salzen Chlor,



das beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung die aequivalente Menge Jod frei macht; aus der Menge Jod kann dann der Gehalt an Chlorsäure berechnet werden.

Der Versuch wird in dem Apparat von BUNSEN, Fig. 11, ausgeführt. Man füllt die Vorlage zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Jodkaliumlösung,

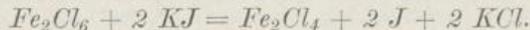
bringt in das Kölbchen 0,2 bis 0,4 g Substanz, 2 Stückchen Magnesit und etwa 5 ccm mässig verdünnte Salzsäure (1 + 1). Dann schliesst man das Kölbchen sofort und erhitzt so lange, bis alles Chlor in die Vorlage übergetrieben ist, d. h. bis die Siedeflüssigkeit völlig entfärbt ist und keine grünlich-gelben Dämpfe mehr aus derselben entwickelt werden. Das Jod in der Vorlage wird dann nach den früheren Angaben titriert.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Chlor, somit auch 1 Atom Jod und auch 1 Aequivalent Arsenigsäure $\frac{ClO_3}{6} = \frac{83,5}{6} = 13,92 ClO_3$. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung (= $\frac{1}{10}$ Aequivalentgewicht As_2O_3) zeigen demnach 1,392 g ClO_3 an und 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001392 g ClO_3 .

Die jodometrische Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen.

Beispiel: $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + SO_4 K_2$.

Beim Erwärmen eines Eisenoxydsalzes mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure entsteht Eisenoxydulsalz unter Freiwerden von Jod:



Titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, so lässt sich hieraus die Menge des vorhandenen Eisens berechnen.

Ausführung. Man löst etwa 0,5 g Substanz in einer Druckflasche, oder einer mit eingetriebenem Glasstopfen versehenen starkwandigen Flasche auf, fügt 2 bis 3 g Jodkalium, hierauf etwas verdünnte Salzsäure hinzu und digerirt das Ganze, wohl verschlossen, etwa 1 Stunde lang auf dem erwärmten, aber nicht kochenden Wasserbade. Nach völligem Erkalten öffnet man die Flasche und bestimmt das freigewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Jod, somit auch 1 Aequivalent Natriumthiosulfat 1 Atom $Fe = 56$ Eisen. Ein Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat zeigt somit 0,0056 g Eisen an.

Die Bestimmung des Eisens der officinellen Präparate des
„Arzneibuches“.

1. Ferrum carbonicum saccharatum. 1 g werde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung und 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme eine halbe Stunde im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann nach dem Erkalten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $17 \times 0,0056 = 0,0952$ bzw. $17,8 \times 0,0056 = 0,0997$ g Fe müssen in 1 g Substanz sein, was einem Gehalt von 9,52 bzw. 9,97 Procent Eisen entspricht.

2. Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $17 \times 0,0056 = 0,0952$, bzw. $18 \times 0,0056 = 0,1008$ g Eisen, was 19,04 bzw. 20,11 Procent Eisen entspricht.

3. Ferrum oxydatum saccharatum. 1 g werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $5 \times 0,0056 = 0,028$ g, bzw. $5,3 \times 0,0056 = 0,0297$ g Fe, was einem Gehalt von 2,8 bzw. 2,97 Procent Eisen entspricht.

4. Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen, bleibenden Röthung versetzt, nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch

einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 1 g Kaliumjodid versetzt und eine halbe Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $17,5 \times 0,0056 = 0,098 \text{ g Fe} =$ Mindestgehalt von 98 Procent Eisen.

5. Ferrum reductum. 1 g werde mit 50 ccm Quecksilberchloridlösung während einer Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. 10 ccm des Filtrates werden zunächst mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Röthung versetzt, und nach eingetretener Entfärbung, welche auch durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, 1 g Kaliumjodid zugegeben. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum beruht darauf, dass durch das Quecksilberchlorid nur das metallische Eisen, nicht aber seine Oxyde in Lösung gebracht werden:



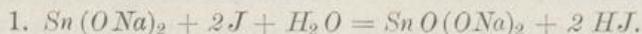
Das in Lösung befindliche Eisenchlorür wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure in Eisenoxydsalz übergeführt und darin das Eisen jodometrisch bestimmt.

Berechnung. $16 \times 0,0056 = 0,0896 \text{ g Fe} = 89,6 \text{ Procent Eisen}$. — Das officinelle Präparat muss also mindestens 90 Procent metallisches Eisen enthalten (abgerundet).

Die jodometrische Bestimmung des Zinns in alkalischer Lösung.

Beispiele: Sn Cl_2 , metallisches Zinn.

Zinnoxydul wird in alkalischer Lösung, d. h. bei Gegenwart von Natriumbicarbonat durch Jod zu zinnsaurem Natrium oxydirt.



Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz im Kohlensäurestrom in mässig verdünnter Salzsäure auf, lässt erkalten, fügt zur Herstellung einer klaren Lösung Seignettesalzlösung hinzu, dann viel überschüssiges Natriumbicarbonat und titirt sofort mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Endreaktion.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{Sn}{2} = 58,9$; 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigen also 5,89 g Zinn an und 1 ccm entspricht 0,00589 g *Sn*.

Die Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure in Salzen nach W. Autenrieth und A. Windaus.

Beispiel: $[Na_2SO_3 + 7H_2O] + [Na_2S_2O_3 + 5H_2O]$.

Schwefligsaures Strontium $SrSO_3$ ist in Wasser fast unlöslich [1 : 30000], während unterschwefligsaures Strontium $[SrS_2O_3 + 5H_2O]$ von Wasser leicht gelöst wird [1 : 3,7]. Man kann also die beiden Säuren mit Hilfe ihrer Strontiumsalze fast quantitativ von einander trennen.

Ausführung. Man löst 2 bis 3 g Substanz in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf ein bestimmtes Volum [auf etwa 100 ccm].

1. In 10 oder 20 ccm dieser Lösung bestimmt man Sulfit und Thiosulfat zusammen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Zweckmässig wiederholt man die Titration noch einmal. Man rechnet dann aus, wieviel Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung von der „Gesamtlösung“, d. h. der ursprünglichen Substanz verbraucht werden.

2. In einer zweiten Portion Lösung wird nur das Thiosulfat bestimmt. Man bringt 30 bis 50 ccm der ursprünglichen Lösung in einen Maasskolben mit der Marke 100, versetzt mit Strontiumnitratlösung im Ueberschusse, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Nach mehrstündigem Stehen [zweckmässig lässt man über Nacht absitzen] filtrirt man von der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter in ein trockenes Kölbchen, welches die Marke 50 trägt, genau 50 ccm ab und bestimmt darin das Thiosulfat durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Der hierbei gefundene Werth ist auf die Gesamtlösung, d. h. auf die ursprüngliche Substanz umzurechnen.

Berechnung. 1 ccm Jodlösung entspricht 0,0112 g S_2O_3 .

3. Zieht man die bei 2 für das Thiosulfat verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung von der bei 1 verbrauchten Menge ab, so erfährt man Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welche von dem schwefligsauren Salz gebunden worden sind.

Berechnung. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht 0,004 g SO_3 .

IV.

Fällungsanalysen.

Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in Salzen.

1. Die direkte Bestimmung nach MOHR. Versetzt man die Lösung eines Chlormetalls mit Silbernitrat bei Gegenwart von chromsaurem Kalium CrO_4K_2 , so bildet sich zunächst ein weisser Niederschlag von Chlorsilber; ist alles Chlor als $AgCl$ gefällt und eine Spur Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von chromsaurem Silber CrO_4Ag_2 . Auf dieses Verhalten hat MOHR die Bestimmung des Chlors in löslichen Salzen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gegründet. Für dieselbe sind die folgenden Lösungen nöthig.

a) $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung; zur Herstellung von 1 Liter dieser Lösung löst man 17 g chemisch reines Silbernitrat [$NO_3Ag = 170$] in Wasser auf und verdünnt bei 17° auf 1 Liter. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,00355 g Chlor, resp. 0,008 g Brom, resp. 0,0127 g Jod.

b) $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung; reines Chlornatrium wird zur Entfernung von anhaftendem Mutterlaugenwasser in einem Tiegel geglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator werden 5,85 g von demselben [$58,5 = NaCl$] auf 1 Liter gelöst. 1 ccm dieser Lösung

entspricht 0,0108 g Ag oder $\frac{NO_3Ag}{10000} = 0,017$ g NO_3Ag .

Diese Lösung kann zur Titerstellung der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung dienen.

Beispiele: $KCl + NaCl$;

$NaCl + (NH_4)Cl$.

Man löst 0,5 bis 0,6 g der gut ausgetrockneten Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung in einem Maasskölbchen auf 100 ccm,